

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-110545  
(P2001-110545A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 T 13/20  
  
13/39

識別記号

F I  
H 0 1 T 13/20  
  
13/39

データベース (参考)  
B 5 G 0 5 9  
E

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-282180

(22) 出願日 平成11年10月1日 (1999.10.1)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社  
愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 佐倉 明生

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日  
本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 堀田 好生

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日  
本特殊陶業株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

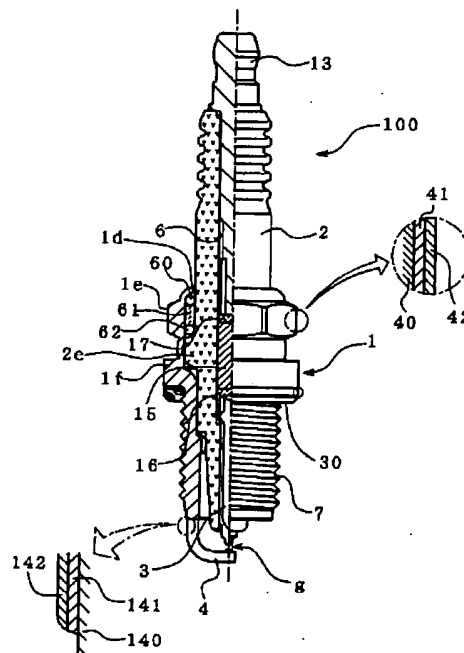
Fターム (参考) 5G059 AA04 AA10 CC01 EE03 EE04  
EE06 EE10 EE15

(54) 【発明の名称】 スパークプラグの製造方法及びスパークプラグ

(57) 【要約】

【課題】 主体金具と接地電極とを一体化した形で、接地電極先端部以外の部分に亜鉛メッキ層を効率的に形成することができるスパークプラグの製造方法を提供する。

【解決手段】 主体金具1に接地電極4の基端側を取り付けた金具組立体の外面に一括して亜鉛系メッキ層を141形成し、その後、電極先端側に形成されている亜鉛系メッキ層を電解剥離により除去し、その剥離により露出した下地電極材料面に高融点金属チップを溶接して発火部32を形成する。すなわち、接地電極先端部にメッキ層を形成しないためのマスキングが不要となるので、発火部32を接地電極4に形成するタイプのスパークプラグ100を極めて高能率にて製造することが可能となる。また、亜鉛系メッキ層の剥離後は、マスキング処理が介在しない分、汚れや油分等の付着も生じにくくなり、また、剥離処理により下地電極材料表層部の浄化も進行する。その結果、高融点金属チップの溶接強度が高められ、発火部剥離等の不具合が生じにくくなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、前記火花放電ギャップに対応する位置において少なくとも前記接地電極側に高融点金属チップを溶接することにより放電面を有する高融点金属発火部を形成したスパークプラグの製造方法であって、

筒状の前記主体金具の一方の開口部に前記接地電極の基端側が取り付けられた金具組立体を用意し、その金具組立体の主体金具と接地電極との外面に一括して、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層を形成する亜鉛系メッキ層形成工程と、

その亜鉛系メッキ層が形成された金具組立体に対し、前記主体金具外面の亜鉛系メッキ層は除去しつつ、前記接地電極の亜鉛系メッキ層のうち、少なくとも電極先端部に形成されているものを電解剥離により除去する電解剥離工程と、

その電解剥離工程の終了後、剥離により露出した下地電極材料面に前記高融点金属チップを溶接する溶接工程と、

を含むことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項2】 前記亜鉛系メッキ層の表面を覆うクロメート層を形成するクロメート層形成工程を含み、前記電解剥離工程において、前記亜鉛系メッキ層とこれを覆うクロメート層とからなる亜鉛クロメート層を一括して除去する請求項1記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項3】 前記電解剥離に使用する電解液のpHを6～8を範囲に調整する請求項2記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項4】 前記接地電極の前記電解剥離すべき領域において前記亜鉛系メッキ層はほぼ全て剥離され、他方、その剥離される亜鉛系メッキ層の下地をなす下地電極材料層のエッチング厚さが1.0μm未満となるように、前記電解剥離の通电時間が調整される請求項2又は3に記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項5】 基端部が所定長さだけ液面上方に露出し、残余の先端部が電解液中に位置するように前記接地電極を前記電解液中に浸漬して通电を行うことにより、その浸漬部分においてのみ前記亜鉛系メッキ層の電解剥離を行う請求項1ないし4のいずれかに記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項6】 前記スパークプラグは、前記接地電極が側方に曲げ返され、その曲げ返された接地電極の先端部と前記中心電極の先端部との間に前記火花放電ギャップが形成されるものであり、

かつ前記金具組立体として、曲げ前の接地電極が前記主体金具の軸線方向に直線的に延びるように取り付けられ

たものが使用され、その金具組立体を前記接地電極の取り付けられている側が下向きとなるように保持して、該接地電極の先端部を前記電解液中に浸漬する請求項5記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項7】 前記スパークプラグは、前記火花放電ギャップに対応する位置において少なくとも前記接地電極側に高融点金属チップを溶接することにより放電面を有する高融点金属発火部を形成したものであり、前記接地電極の前記亜鉛系メッキ層を電解剥離した後、剥離により露出した下地電極材料面に前記高融点金属チップを溶接する請求項1ないし6のいずれかに記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項8】 前記電解液は、酸アニオンの主体として、硫酸イオン、硝酸イオンの少なくとも一方と、有機酸イオンとを含む請求項1ないし7のいずれかに記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項9】 前記電解液は、硫酸イオンと硝酸イオンとの双方を含有し、かつ硫酸イオンのモル濃度CSO<sub>4</sub>と、硝酸イオンのモル濃度CNO<sub>3</sub>との比CSO<sub>4</sub>/CNO<sub>3</sub>が4/1～40/1の範囲にて調整されたものを使用する請求項8記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項10】 前記接地電極の、前記亜鉛系メッキ層の下地をなす下地電極材料層がNi基耐熱合金又はFe基耐熱合金により構成されている請求項1ないし9のいずれかに記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項11】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

前記主体金具の外面と、該主体金具に接合される前記接地電極の基端部外面とが、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層と、その亜鉛系メッキ層の表面を覆うクロメート層とを含む亜鉛クロメート層により覆われるとともに、前記接地電極の先端部には、前記亜鉛クロメート層の下地をなすとともにNi基耐熱合金にて構成された下地電極材料層が露出する下地露出面が形成され、その下地露出面に、前記火花放電ギャップに対応する位置において高融点金属チップを溶接することにより、放電面を有する高融点金属発火部が形成され、

かつ、JISH8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、前記主体金具を覆う亜鉛クロメート層の前記亜鉛系メッキ層の腐食に由来する白錆が、該亜鉛クロメート層の全表面の10%以上現われるまでの耐久時間が48時間以上であることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項12】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極と

を備え、  
前記主体金具の外面と、該主体金具に接合される前記接地電極の基端部外面とが、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層と、その亜鉛系メッキ層の表面を覆うクロメート層とを含む亜鉛クロメート層により覆われるとともに、前記接地電極の先端部には、前記亜鉛クロメート層の下地をなすとともにNi基耐熱合金にて構成された下地電極材料層が露出する下地露出面が形成され、その下地露出面には、前記下地電極材料層の結晶粒界に沿って、結晶粒表面の平均的な粗さレベルよりも大きな深さを有する溝状のパターンが形成されるとともに、前記火花放電ギャップに対応する位置において高融点金属チップを溶接することにより、放電面を有する高融点金属発火部が形成されていることを特徴とするスパークプラグ。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関用のスパークプラグとその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】内燃機関、例えば自動車用等のガソリンエンジンの点火に使用されるスパークプラグは、中心電極の外側に絶縁体が、さらにその外側に主体金具が設けられ、中心電極との間に火花放電ギャップを形成する接地電極がその主体金具に取り付けられた構造を有する。そして、主体金具の外周面に形成された取付ねじ部により、エンジンのシリンダヘッドに取り付けて使用される。ところで主体金具は一般に炭素鋼等の鉄系材料で構成され、その表面には防食のために、亜鉛メッキが施されることが多い。また、防食性能を高めるために、亜鉛メッキ層の表面にさらにクロメート処理することも行われている。

【0003】ところで、主体金具に上記のような亜鉛メッキを施すには、いわゆるバレルメッキ処理を用いるのが、生産性向上の点で有効である。しかしながら、主体金具には上記の通り接地電極を抵抗溶接等により取り付ける必要があるが、その取付けをバレルメッキ後に行うと、亜鉛系メッキ層（あるいはクロメート層）の介在により溶接不良を起こしやすい。また、溶接部において亜鉛系メッキ層の破損が生ずるため、耐食性が低下する問題がある。従って、一般には、メッキ前に主体金具に接地電極を取り付けておき、その後、その接地電極が一体化された主体金具に、バレルメッキ等にて亜鉛メッキあるいはその後続くクロメート処理を行うようにしている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法では、主体金具に一体化された接地電極の表面にも亜鉛系メッキ層やクロメート層が形成されてしまい、例えば火花ギャップの形成予定面に絶縁性のクロメート層

が形成されると、放電性能に悪影響が及ぶ欠点がある。また、近年、耐火花消耗性向上のために、中心電極と接地電極の火花ギャップに対応する位置に、PtやIr等の高融点金属を主体とするチップを溶接して発火部を形成したスパークプラグも普及している。しかし、接地電極側にこのような高融点金属チップを溶接する際に、上記のような亜鉛メッキ層やクロメート層が形成されていると溶接不良の原因となり、チップ剥離等の不具合につながる。

10 【0005】そこで、高融点金属チップを溶接する接地電極の先端側表面には、亜鉛メッキ層を形成せずに電極下地表面を露出させ、ここに高融点金属チップを溶接することが行われている。そして、電極下地表面を露出させる方法として従来は、接地電極の先端部をゴムチューブ等で覆ってメッキ液と接触しないようにし、該先端部への亜鉛メッキ層の形成を阻止する方法が採用されているが、この方法はゴムチューブの装着等が面倒で自動化も困難であり、甚だ能率が悪い欠点がある。また、メッキ処理に関与しない接地電極の先端部分には、ゴムチューブ装着等のハンドリングを行う際に、油分や汚れ等の付着が起こりやすい。このような状態で高融点金属チップを溶接すると接合強度が損なわれ易く、チップ剥離等の不具合を生ずる場合がある。

20 【0006】本発明の課題は、主体金具と接地電極とを一体化した形で、接地電極先端部以外の部分に亜鉛メッキ層を効率的に形成することができるスパークプラグの製造方法と、それにより得られるスパークプラグであって、高融点金属チップを溶接した際にその接合強度が損なわれにくく、ひいてはチップ接合により形成された発火部の剥離等の不具合を生じにくいスパークプラグとを提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記の課題を解決するために、本発明のスパークプラグの製造方法は、中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、火花放電ギャップに対応する位置において少なくとも接地電極側に高融点金属チップを溶接することにより放電面を有する高融点金属発火部を形成したスパークプラグの製造方法であって、筒状の主体金具の一方の開口部に接地電極の基端側が取り付けられた金具組立体を用意し、その金具組立体の主体金具と接地電極との外面に一括して、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層を形成する亜鉛系メッキ層形成工程と、その亜鉛系メッキ層が形成された金具組立体に対し、主体金具外面の亜鉛系メッキ層は除去しつつ、接地電極の亜鉛系メッキ層のうち、少なくとも電極先端部に形成されているものを電解剥離により除去する電解剥離工程と、その電解剥離工程の終了後、剥離によ

り露出した下地電極材料面(以下、下地露出面という)に高融点金属チップを溶接する溶接工程と、を含むことを特徴とする。

【0008】なお、本明細書にて、「主成分」(「主体」あるいは「主に」等も同義)とは、着目している物質において、含有率の最も高い成分を意味する。

【0009】上記の方法によれば、主体金具に接地電極の基端側を取り付けた金具組立体の外面に一括して亜鉛系メッキ層を形成し、その後、電極先端側に形成されている亜鉛系メッキ層を電解剥離により除去し、その剥離により露出した下地電極材料面に高融点金属チップを溶接して発火部を形成するようにしている。すなわち、従来のように、接地電極先端部にメッキ層を形成しないためのゴムチューブ等によるマスキングが不要となるので、高融点金属の発火部を接地電極に形成するタイプのスパークプラグを極めて高能率に製造することが可能となる。また、亜鉛系メッキ層の剥離後は、マスキング処理が介在しない分、汚れや油分等の付着も生じにくくなり、また、電解剥離処理により下地電極材料の表層部が適度に除去されてさらに浄化が進む効果も期待できる。その結果、高融点金属チップの溶接強度が高められ、発火部剥離等の不具合が生じにくくなる。

【0010】なお、亜鉛系メッキ層を化学的に剥離除去する方法としては、亜鉛系メッキ層の形成された接地電極を酸性電解液中に浸漬することにより、亜鉛系メッキ層を無電解剥離することも考えられる。しかしながら、電解剥離処理を採用する本発明の方法によれば、無電解剥離では達成できない以下のような効果が得られる。

①クロメート層形成工程により亜鉛系メッキ層をクロメート層で覆って亜鉛クロメート層とする場合、酸性電解液による無電解処理では、クロメート層が亜鉛系メッキ層に対する保護膜として作用するため、剥離自体が困難となる。しかしながら、電解剥離処理によれば、亜鉛系メッキ層とこれを覆うクロメート層とからなる亜鉛クロメート層を一括して除去することが可能となる。

【0011】②酸性電解液による無電解処理では、接地電極を電解液に浸漬すると亜鉛系メッキ層の溶解反応がすぐに進行しはじめ、また、接地電極を電解液から引き上げた後も電極表面に電解液が残留するため、溶解反応は直ちには停止しない。そのため、亜鉛系メッキ層のみならず下地金属層にも溶解が過剰に進行し、面荒れ等の不具合を生じやすい。また、酸性電解液では、溶解力を増すために酸性分の含有量を増大させると、液からの蒸発成分や飛沫飛散等により、液中に浸漬していない部分の亜鉛系メッキ層が侵されて、主体金具の耐食性低下を招く場合がある。しかしながら、電解剥離処理では、通電を行わない限り溶解反応が急速に進行することがないので、剥離厚さの制御が容易で下地金属層への溶解進行による面荒れ等も生じにくい。

【0012】また、主体金具の外面を覆う亜鉛系メッキ

層も、液からの蒸発成分や飛沫等による影響を受けにくい。その結果、亜鉛系メッキ層の耐食性を大幅に高めることができる。具体的には、亜鉛クロメート層を主体金具表面に形成したスパークプラグとして、以下のような耐食性レベルが実現される。すなわち、JISH8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、主体金具を覆う亜鉛クロメート層の亜鉛系メッキ層の腐食に由来する白錆が、該亜鉛クロメート層の全表面の10%以上現われるまでの耐久時間が48時間以上確保される。

【0013】③電解剥離処理では電解電位の調整により、亜鉛の溶解は促進され、かつ下地金属材料層の溶解は抑制される反応が簡単に実現できる。これにより、下地金属材料層の溶解はほとんど生じることなく、亜鉛系メッキ層の剥離は十分になされる理想的な処理が可能となる。その結果、下地露出面への高融点金属チップの溶接性がさらに高められる。

【0014】電解剥離に使用する電解液のpHは6~8の範囲に調整することが望ましい。電解液のpHが6未満になると、通電を行わない状態でも液自体が有する自然酸化電位により、亜鉛系メッキ層の溶解が進行しやすくなり、剥離厚さの制御が困難になったり、あるいは下地露出面に面荒れや酸化層が形成されて、高融点金属チップの溶接性に悪影響が及ぶ場合がある。また、液飛散等の影響で望まざる部分において亜鉛系メッキ層が侵されることにより、主体金具の耐食性が低下する懸念も生ずる。一方、pHが8を超えると剥離反応速度が低下し、能率低下や剥離不十分といった不具合を招来する場合がある。なお、電解液のpHは、より望ましくは6.5~7.5の範囲に調整するのがよい。

【0015】電解剥離の通電時間は、接地電極の電解剥離すべき領域において亜鉛系メッキ層はほぼ全て剥離され、他方、その剥離される亜鉛系メッキ層の下地をなす下地電極材料層のエッチング厚さが1.0μm未満となるように調整するのがよい。下地電極材料層のエッチング厚さが1.0μm以上になると、下地露出面の面荒れの影響により高融点金属チップの溶接性に悪影響が及ぶ場合がある。

【0016】例えば、接地電極の下地電極材料層がNi基耐熱合金にて構成されている場合、亜鉛系メッキ層のほぼ全て剥離され、かつ下地金属材料層の過度のエッチングは抑制されるように電解剥離処理を行うことで下地露出面には、下地電極材料層の結晶粒界に沿って、結晶粒表面の平均的な粗さレベルよりも大きな深さを有する溝状のパターンが形成される。下地露出面がこのような状態になることで、高融点金属チップを溶接して得られる発火部の溶接強度が高められ、高速高負荷の条件で運転を行っても発火部剥離等の不具合が生じにくい。

【0017】接地電極の先端側の亜鉛系メッキ層のみを剥離する方法としては、基端部が所定長さだけ液面上方

に露出し、残余の先端部が電解液中に位置するように接地電極を電解液中に浸漬して、その浸漬部分においてのみ亜鉛系メッキ層の剥離を行う方法が合理的である。これによれば、接地電極の電解液に対する浸漬深さを調整するのみで、接地電極先端側では、浸漬深さに対応する所期の長さによって亜鉛系メッキ層の剥離を行うことができる。

【0018】例えば、スパークプラグが、接地電極が側方に曲げ返され、その曲げ返された接地電極の先端部と中心電極の先端部との間に火花放電ギャップが形成されるタイプのものである場合には、具体的に下記のような方法が有効である。すなわち、金具組立体として、曲げ前の接地電極が主体金具の軸線方向に直線的に延びるように取り付けられたものが使用され、その金具組立体を接地電極の取り付けられている側が下向きとなるように保持して、該接地電極の先端部を電解液中に浸漬する。この方法によれば、電解液の液面高さを一定に維持すれば、主体金具の高さ方向の保持位置を治具等により固定とする形で、常に一定の長さの亜鉛系メッキ層の剥離領域を簡単に形成できる利点がある。

【0019】スパークプラグには、火花放電ギャップに対応する位置において少なくとも接地電極側に高融点金属チップを溶接することにより放電面を有する高融点金属発火部を形成することができる。この場合、接地電極の亜鉛系メッキ層を電解剥離した後、剥離により露出した下地電極材料面に高融点金属チップを溶接することにより、発火部を形成できる。亜鉛系メッキ層の剥離により形成される下地金属材料側の溶接面（露出面）は、電解剥離により活性化するので、抵抗溶接の際にチップと下地金属材料との間の相互拡散が進行しやすくなり、得られる発火部の溶接強度が大幅に高められる。

【0020】次に、接地電極側の高融点チップとしては、Ptを主成分とするPt系金属チップを使用すれば、溶接を抵抗溶接により簡単に行うことができる。また、亜鉛系メッキ層の剥離により形成される下地金属材料側の溶接面（露出面）は、電解剥離により活性化するので、抵抗溶接の際にチップと下地金属材料との間の相互拡散が進行しやすくなり、得られる発火部の溶接強度が大幅に高められる。このような効果は、下地金属材料がNi系金属（例えばNi基耐熱合金等のNi合金）やFe基耐熱合金等で構成されている場合に特に顕著である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に付き、図面に示す実施例を参照して説明する。図1及び図2は、本発明に係るスパークプラグの一実施例を示す。該スパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部が突出するようにその主体金具1の内側に嵌め込まれた絶縁体2、先端に形成された高融点金属発火部31を突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極

3、及び主体金具1に一端が溶接等により結合されるとともに他端側が側方に曲げ返されて、その側面が中心電極3の先端部と対向するように配置された接地電極4等を備えている。また、接地電極4には上記高融点金属発火部31に対向するPt系金属発火部（これも、高融点金属発火部の一つとみなす）32が形成されており、それら高融点金属発火部31と、Pt系金属発火部32との間の隙間が火花放電ギャップgとされている。

【0022】なお、本明細書でいう「発火部」とは、接合された被固着部材のうち、溶接による組成変動の影響を受けていない部分（例えば、溶接により接地電極ないし中心電極の材料と合金化した部分を除く残余の部分）を指すものとする。

【0023】絶縁体2は、例えばアルミナあるいは窒化アルミニウム等のセラミック焼結体により構成され、その内部には自身の軸方向に沿って中心電極3を嵌め込むための貫通孔6を有している。貫通孔6の一方の端部側に端子金具13が挿入・固定され、同じく他方の端部側に中心電極3が挿入・固定されている。また、該貫通孔6内において端子金具13と中心電極3との間に抵抗体15が配置されている。この抵抗体15の両端部は、導電性ガラスシール層16、17を介して中心電極3と端子金具13とにそれぞれ電気的に接続されている。

【0024】主体金具1は、炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ100のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ100を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部7が形成されている。なお、1eは、主体金具1を取り付ける際に、スパナやレンチ等の工具に係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形状を有している。他方、主体金具1の後方側開口部内面と、絶縁体2の外面との間には、フランジ状の突出部2eの後方側周縁と係合するリング状の線バッキン62が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充填層61を介してリング状のバッキン60が配置されている。そして、絶縁体2を主体金具1に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具1の開口縁をバッキン60に向けて内側に加締めることにより加締め部1dが形成され、主体金具1が絶縁体2に対して固定されている。

【0025】また、主体金具1のねじ部7の基端部には、ガスケット30がはめ込まれている。このガスケット30は、炭素鋼等の金属板素材を曲げ加工したリング状の部品であり、ねじ部7をシリンダヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、主体金具1側のフランジ状のガスシール部1fとねじ孔の開口周縁部との間で、軸線方向に圧縮されてつぶれるように変形し、ねじ孔とねじ部7との間の隙間をシールする役割を果たす。

【0026】次に、主体金具1の下地層（例えば炭素鋼）40の外周全体には防食のための亜鉛メッキ層41（亜鉛系メッキ層）が形成され、そのさらに外側がクロ

メート層42で覆われて、亜鉛クロメート層が形成されている。また、ガスケット30の外面にも、同様に亜鉛メッキ層45とクロメート層46とからなる亜鉛クロメート層が形成されている。

【0027】主体金具1及びガスケット30の亜鉛メッキ層及びクロメート層は、いずれも同一の方法によって形成されるものであり、以下、主体金具1側で代表させて説明を行う。亜鉛メッキ層41は、公知の電解亜鉛メッキ法により形成されるものであり、厚さは、例えば3〜10 $\mu$ m程度とされる。この厚さが3 $\mu$ m未満では耐食性を十分に確保できなくなる場合がある。逆に、10 $\mu$ mを超える膜厚は耐食性確保という観点においては過剰スペックであり、またメッキ時間も長くなって製造能率が低下するので、コストアップにつながる。

【0028】一方、クロメート層42は、一般に使用される黄色クロメート被膜を用いてもよいが、黄色クロメート被膜は、クロム成分の一部が六価クロムの形で含有されていることが災いして、環境保護に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では次第に敬遠されるようになってきている。この観点においてクロメート層は、含有されるクロム成分の95重量%以上が三価クロムである三価クロム系クロメート層を使用することが望ましい。

【0029】クロメート層42を三価クロム系クロメート被膜とする場合、例えばユニクロ等と通称される光沢クロメート被膜、あるいは青色クロメート被膜層等の従来の三価クロム系クロメート被膜の場合、その形成膜厚が最大で0.1 $\mu$ m程度と薄いため、スパークプラグの主たる使用環境において主体金具に対し十分な耐食性と耐熱性が確保できない場合がある。そこで、クロメート層42の膜厚を0.2 $\mu$ m以上に確保することにより、三価クロムが主体のクロメート被膜の防食性能が大幅に向上し、主体金具に腐食に対する耐久性を十分に付与することができるようになる。また、温度が上昇しやすく酸の攻撃等も受けやすいスパークプラグ特有の環境においても、主体金具1の耐食性を十分に維持することができるようになる。クロメート層42の膜厚が0.2 $\mu$ m未満では、防食性能と耐熱性とを十分に確保できなくなる。また、膜厚が0.5 $\mu$ mを超えると、層にクラックを生じたり（例えば組付け等における加工時）、あるいは層の脱落等が生じやすくなって、却って防食性能が損なわれることにつながる。クロメート層42の膜厚は、望ましくは0.3〜0.5 $\mu$ mとするのがよい。また、クロメート層42は、六価クロムを実質的に含有しないものとなっていることが望ましい。

【0030】次に、中心電極3及び接地電極4は、上記の亜鉛クロメート層の下地をなす金属材料として、Ni又はFeを主成分とする耐熱合金にて構成されている。例えば、Ni又はFeを主成分とする耐熱合金としては、次のようなものが使用可能である。

①Ni基耐熱合金：本明細書では、Niを40〜85重量%含有し、残部の主体が、Cr、Co、Mo、W、Nb、Al、Ti及びFeの1種又は2種以上からなる耐熱合金を総称する。具体的には、次のようなものが使用できる（いずれも商品名；なお、合金組成については、文献（改訂3版金属データブック（丸善）；p138）に記載されているので、詳細な説明は行わない）：ASTROLOY、CABOT 214、D-979、HASTELLOY C22、HASTELLOY C276、HASTELLOY G30、HASTELLOY S、HASTELLOY X、HAYNES 230、INCONEL 587、INCONEL 597、INCONEL 600、INCONEL 601、INCONEL 617、INCONEL 625、INCONEL 706、INCONEL 718、INCONEL X750、KSN、M-252、NIMONIC 75、NIMONIC 80A、NIMONIC 90、NIMONIC 105、NIMONIC 115、NIMONIC 263、NIMONIC 942、NIMONIC PE11、NIMONIC PE16、NIMONIC PK33、PYROMET 860、RENE 41、RENE 95、SSS 113MA、UDIMET 400、UDIMET 500、UDIMET 520、UDIMET 630、UDIMET 700、UDIMET 710、UDIMET 720、UNITEP AF2-1 DA6、WASPALOY。

②Fe基耐熱合金：本明細書では、Feを20〜60重量%含有し、残部の主体が、Cr、Co、Mo、W、Nb、Al、Ti及びNiの1種又は2種以上からなる耐熱合金を総称する。具体的には、次のようなものが使用できる（いずれも商品名；なお、合金組成については、文献（改訂3版金属データブック（丸善）；p138）に記載されているので、詳細な説明は行わない）：A-286、ALLOY 901、DISCALOY、HAYNES 556、INCOLOY 800、INCOLOY 801、INCOLOY 802、INCOLOY 807、INCOLOY 825、INCOLOY 903、INCOLOY 907、INCOLOY 909、N-155、PYROMET CTX-1、PYROMET CTX-3、S-590、V-57、PYROMET CTX-1、16-25-6、17-14CuMo、19-9DL、20-Cb3。

【0032】なお、本実施例では中心電極3及び接地電極4ともにINCONEL 600を使用している（ただし、内部に熱引き向上用のCu系金属層を挿入してもよい）。その概略組成は、Ni：76重量%−Cr：15.5重量%−Fe：8重量%である。

【0033】次に、中心電極3側の高融点金属発火部31（ひいては、それを形成するためのチップ31'）

は、Ir、Rh、W、Re及びRuのいずれかを主成分とする高融点金属、例えばIrを主成分とする高融点金属を主体に構成されている。これらの高融点金属の使用により、中心電極の温度が上昇しやすい環境下においても、発火部の耐消耗性を良好なものとすることができる。また、上記のような耐熱合金に対する溶接性も良好である。他方、接地電極側のPt系金属発火部32（ひいては、それを形成するためのチップ32'）は、Pt

単体の他、Pt−Ni合金（例えばPt−1〜30重量%Ni合金）、Pt−Ir合金、Pt−Ir−Ni合金等にて構成される。Pt系金属発火部32は、亜鉛クロメート層に覆われない下地金属材料層140の露出表面

(下地金属材料面)に、Pt系金属チップ32'を抵抗溶接により接合して形成したものである。

【0034】なお、高融点金属発火部31をIrを主体に構成する場合、Irが高温域において酸化・揮発しやすい性質を有しているため、そのまま発火部に使用すると、火花消耗よりも酸化・揮発による消耗が問題となる欠点がある。そこで、高融点金属発火部を、Irを主成分として、Pt、Rh、Ru、Pd及びReの1種または2種以上を添加したIr合金を主体に構成すること

で、このようなIrの酸化揮発を効果的に抑制することができ、発火部の耐消耗性を良好なものとすることができる。

【0035】上記スパークプラグ100の製造方法について説明する。まず、主体金具1への亜鉛クロメート層の形成を以下のようにして行う。主体金具1には、その取付ねじ部7側の開口部に接地電極4の基端側を溶接により取り付け、金具組立体Wとしておく。この段階で接地電極4は曲げ加工前であり、主体金具1の軸線方向に直線的に延びた状態となっている。これに、図3に示すバレルメッキ装置199を用いてバレルメッキにより亜鉛メッキを施す。バレルメッキ装置199においては、壁面が網や穴開き板等により液通に構成された保持容器202内に、複数の金具組立体Wがバラ積み状態で挿入され、メッキ層200内の亜鉛メッキ浴L1内に浸漬される。また、メッキ浴L1中には対向電極203が配置される。モータ201により保持容器202を水平な回転軸線周りに回転駆動しながら、保持容器202内の通電電極205を介して、金具組立体Wと対向電極203との間で直流電源204により通電すれば、金具組立体Wは接地電極4を含むその外面全面に亜鉛メッキが施されることとなる。バレルメッキは、上記のような回転バレルメッキの他、揺動バレルメッキを採用することも可能である。

【0036】亜鉛メッキ層141の剥離が終了すればこれを一旦洗浄・乾燥し、クロメート処理を行う。この実施例では、図4に示すクロメート処理槽200(図3との共通の部分には同一の符号を付与している)を用い、ここにクロメート処理液L2を満たしてバレル方式にて処理を行っている。ただし、行うクロメート処理は非電解型のものであり、通電を行うための電極や電源は設けられていない(ただし、電解クロメート処理を行うことも可能であり、この場合は図3と同様の装置構成を採用すればよい)。

【0037】クロメート処理液L3としては、三価クロム塩と、三価クロムに対する錯化剤とを配合したものをを用いることにより、一般的なクロメート処理法では困難な緻密で厚膜の三価クロム系クロメート層を形成することが可能となり、ひいては0.2~0.5 $\mu$ mの三価クロム系のクロメート層を容易に形成できる。このようなクロメート処理液については、ドイツ公開特許公報DE19

638176A1号に詳細が開示されている。以下に、その概略を説明する。

【0038】前述の通り、クロメート層の形成過程は、処理浴中において下地金属(例えば亜鉛)の酸化溶出がまず起こり、その溶出した下地金属成分と、クロメートイオンを含有する溶液とが反応して、三価クロムが水酸基あるいは酸素のブリッジによってポリマー状の錯体を形成して下地金属表面上にゲル状に沈殿・堆積する機構が主体になっているというのが定説である。この場合、クロメート層が成長するためには、下地金属の溶出と、溶出した下地金属と浴中のクロメートイオンとの反応・堆積とが並行して進まなければならない。しかしながら、クロメート層がある程度堆積すると、溶液との界面を介した不均一反応である下地金属層の溶出反応が妨げられ、層の成長は停滞する。

【0039】前記したドイツ公開特許公報の開示内容によれば、層の厚膜化を図るには、下地金属の溶解と、溶解した下地金属成分と三価クロムとの反応による層沈殿との速度を大きくしつつ、堆積したクロメート層の逆溶解の速度をなるべく小さくすることが重要である。そして、上記の方法では、適当な錯化剤を浴中に添加して三価クロムを錯体化することにより層沈殿が促進され、厚膜化が可能になると考えられる。

【0040】錯化剤としては、各種キレート剤(ジカルボン酸、トリカルボン酸、オキシ酸(水酸基ジカルボン酸あるいは水酸基トリカルボン酸等:例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アセレイン酸、セバシン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸等)を用いることが有効であるが、他の錯化剤を用いてもよい。使用可能な錯化剤については、前記ドイツ特許公報に記載されている通りである。

【0041】また、層厚さを大きくするには、クロメート処理浴の温度を20~80℃程度に昇温することも有効である。浴温が20℃未満では、昇温による層厚さ増大の効果がほとんど見込めず、80℃以上では浴からの水分の蒸発が激しいため浴条件の制御が困難となる。また、クロメート浴への被処理物(主体金具、ガasketなど)の浸漬時間は20~80秒とするのがよい。浸漬時間が20秒未満になるとクロメート層の形成膜厚を十分に確保できなくなる場合がある。他方、浸漬時間が80秒を超えると、形成されたクロメート層が厚くなり過ぎ、層にクラックを生じたり(例えば組付け等における加工時)、あるいは層の脱落等が生じやすくなり、却って防食性能が損なわれる場合がある。

【0042】他方、下地金属の溶解促進を図るには、沈殿形成された層の再溶解が激しくならない範囲にて、クロメート処理液のpHを下げるのが有効である。望ましいpHの範囲は、例えば1.5~3程度である。ま

た、沈殿形成された層の再溶解を抑制するには、層中にニッケル、コバルトあるいは銅などの再溶解しにくい水酸化物を層に組み込むことが有効である。この目的のため、クロメート処理浴中に、上記金属の化合物を溶解・配合することができる。

【0043】他方、本発明者らがさらに検討を重ねた結果、クロメート層中のナトリウム成分の含有量が2〜7重量%となるように、所定量のナトリウム塩(例えば、硝酸ナトリウムなど)をクロメート処理浴中に配合することで、緻密なクロメート層を厚膜に形成することが一層容易となることが判明した。その詳細な機構については不明であるが、ナトリウムイオンがクロメート層中に取り込まれると、クロメート層の処理浴中への再溶解がより起こりにくくなるためではないかと推測される。クロメート層中のナトリウム成分の含有量が2〜7重量%の範囲を外れると、クロメート層の厚膜を0.2μm以上に確保するのが困難となる場合がある。なお、クロメート処理層中のナトリウム成分の含有量は、より望ましくは2〜6重量%とするのがよい。

【0044】上記のように亜鉛メッキ処理及びクロメート処理を施すと、図4に示すように、亜鉛メッキ層141及びクロメート層142は、接地電極4の全面、すなわち下地金属材料層140の全面に形成される。図2に示すように、接地電極4の先端部へは、貴金属チップ、例えばPt系金属チップ32'が溶接されて発火部32が形成されるが、亜鉛メッキ層141及びクロメート層142が形成されたままであると、溶接部にこれらの層の成分が混入して発火部32の接合強度が大きく低下することにつながる。そこで、接地電極4に形成された亜鉛メッキ層141及びクロメート層142は、図5に示す工程にて、その先端側の部分だけが剥離される。

【0045】この装置は、電解液L3が収容された電解剥離槽210を有する。電解剥離槽210の上面開口部は、組立体挿入口212aが孔設された保持板212により塞がれている。そして、その組立体挿入口212aには、接地電極4が下となるように組立体Wのねじ部7が軸線方向に挿入され、ガスシール部1fにおいて組立体挿入口212aの内縁部に支持される。他方、電解剥離槽210の電解液供給口214からは、ポンプ213により図示しない電解液タンクより電解液L3が供給される。そして、槽内に設けられた液面センサ211により液面レベルが検出されるとともに、液面レベルが低下した場合は、センサ211の検出信号を参照して制御部212がポンプ213を作動させ、電解液L3の液面SHの高さが一定に維持される。

【0046】これにより、各組立体Wは保持板212により高さ方向の位置が固定され、その接地電極4は、基端側の一定長さを液面SHの上方に突出させた状態にて、先端側が電解液L3中に浸漬される。また、電解剥離槽210内には対向電極215が配置されており、直

流電源216により主体金具1側を正(アノード)、対向電極215側を負(カソード)として通電することにより、図6(c)に示すように、浸漬部分の亜鉛メッキ層141が電解剥離される。このとき、下地金属材料層140の露出表面140aも電解エッチングを受けて活性化される。亜鉛クロメート層の電解剥離のメカニズムは、以下のように推測される。すなわち、図6(a)に示すように、クロメート層142に形成されたピンホール142aから電解液L3が浸透することにより、同図(b)に示すように内側の亜鉛メッキ層141が電解により浸食される。そして、亜鉛メッキ層141の溶解が進むとクロメート層142が脱落し、新たに露出した亜鉛メッキ層142の表面が電解液L3と接触してさらに電解浸食が進み、以降、クロメート層142の脱落と亜鉛メッキ層141の電解とが繰り返されて、剥離が進行してゆくものと考えられる。

【0047】電解液L3は、pHは6〜8(望ましくは6.5〜7.5)の中性領域に調整される。これにより、酸溶解しやすい亜鉛メッキ層141も通電を行わなければ溶解が進行せず、過度の溶解進行による露出表面140aの面荒れ等が効果的に防止される。電解液L3は、具体的には酸アニオンの主体として、硫酸イオン、硝酸イオンの少なくとも一方と、有機酸イオンとを含むものを好適に使用することができる。硫酸イオンを含有することで電解剥離効率が高められ、クロメート層が形成されている場合でも、短時間で所期の剥離量を得ることができる。また、硝酸イオンは剥離処理を均一に進行させる効果を有し、特にクロメート層が形成されている場合に、クロメート層を部分的に破壊して内部の亜鉛系メッキ層と電解液との接触を促進するので、剥離ムラを生じ難く、かつ平滑な下地露出層を得ることができる。硫酸イオン及び硝酸イオンの電解液中の合計配合比率は、例えば0.5〜250g/リットルの範囲で選択するのがよい。該配合比率が0.5g/リットル未満では液の通電性が十分に確保できず、無理に通電しようとすると素地荒れ等の不具合を招く。他方、250g/リットルを超える配合比率は液の不要なコストアップにつながる。

【0048】そして、平滑性の維持と電解剥離効率とを両立させる観点において、電解液は、硫酸イオンと硝酸イオンとの双方を含有していることが望ましく、かつ硫酸イオンのモル濃度CSO<sub>4</sub>と、硝酸イオンのモル濃度CN<sub>3</sub>との比CSO<sub>4</sub>/CN<sub>3</sub>が4/1〜40/1の範囲にて調整されたものを使用するのがよい。CSO<sub>4</sub>/CN<sub>3</sub>が40/1を超えると、特に亜鉛クロメート層の均一で平滑な剥離が困難となる場合があり、4/1未満になると電解剥離効率が不十分となり、生産性の低下につながる場合がある。これらの酸イオンは、電解液のpHを上記のような中性域に維持する観点から、ナトリウム塩やカリウム塩などの可溶性中性化合物の形で配合することが望ま



しい。

【0049】次に、有機酸イオンは、濃度分極を維持する分極向上剤として機能させることができ、亜鉛系メッキ層の均一な溶解については下地露出面の平滑化に寄与する。有機酸イオンとしては、例えば、酢酸、蓚酸、マロン酸、クエン酸、グルコン酸、酒石酸等のカルボン酸イオンを使用できる。これらの酸イオンについても、ナトリウム塩やカリウム塩などの可溶性中性化合物の形で配合することが望ましい。

【0050】上記の電解液L3を用い、例えば組立体1個当りの電流密度が0.4〜0.7A程度となる条件にて電解を行うことにより、亜鉛クロメート層の剥離を効率的に行うことができる。電流密度が0.4A/個未満では亜鉛クロメート層の剥離に時間がかかり過ぎ、また、層残留等の不具合も生じやすくなる。他方、電流密度が0.7A/個を超えると、下地金属露出面の面荒れ等を生じやすくなる。また、通電時間は、亜鉛メッキ層141及びクロメート層142の厚さが上記の程度である場合、概ね100〜180秒が適当である。また、電解液の温度は20〜40℃とすることが、電解液の過度の蒸発を抑制しつつ電流密度を十分に確保する観点において望ましい。

【0051】なお、主体金具1のねじ部7の開口端面から液面SHまでの高さは、例えば1mm以上となるように調整するのがよい。該高さが1mm未満では、僅かな液面揺れが発生しただけで電解液L3が主体金具1の端面に接触し、主体金具1側の望まざる部分まで亜鉛メッキ層141が剥離されやすくなるので、耐食性確保の点で望ましくない。

【0052】上記のような電解剥離処理では電解電位の調整により、下地金属材料層140の溶解はほとんど生じることなく、亜鉛メッキ層141の剥離は十分になされる理想的な処理が可能となる。その結果、下地露出面への高融点金属チップの溶接性がさらに高められる。そして、電解剥離の通電時間は、接地電極4の電解剥離すべき領域において亜鉛メッキ層142はほぼ全て剥離され、下地電極材料層140のエッチング厚さが1.0μm未満となるように調整される。そして、下地金属材料層140の過度のエッチングが抑制されるように電流密度を調整することで、図6(c)に示すように、下地露出面140aには、下地電極材料層の結晶粒界GBに沿って、結晶粒表面の平均的な粗さレベルよりも大きな深さを有する溝状のパターンEGが形成される。下地露出面140aがこのような状態となることで、発火部32(図2)の溶接強度が高められる。なお、電解剥離処理が終了すれば、主体金具1は洗浄・乾燥され、発火部形成のための溶接工程に回される。

【0053】なお、ガスケット30に対して亜鉛クロメート層を形成する場合も、上記工程において主体金具1(あるいは組立体W)をガスケットに置き換えることに

より、電解剥離処理を行わない点を除いては全く同様の方法が適用できる。

【0054】図2に戻り、発火部31、32の形成方法の一例を説明する。これら発火部31、32の形成は、主体金具1への絶縁体2あるいは中心電極3を組み付ける前にそれぞれ完了させておく。まず、中心電極側高融点金属発火部31であるが、中心電極3の先端面に発火部31の構成高融点金属からなるチップ(例えば円板状のもの)を位置決めした後、環状の溶接ビード10を形成することにより、チップを中心電極3に接合して発火部31となす。

【0055】一方、接地電極4側のPt系金属発火部32は、次のようにして形成する。まず、図7に示すように、中心電極3側の発火部31に対応する位置において接地電極4の側面に同様の位置決め凹部4aを形成する。そして、例えばPt系金属ロッドを放電加工等により輪切りにしたり、あるいはPt系金属板の打抜き加工により形成された円板状のPt系金属チップ(以下、単にチップともいう)32'を位置決め凹部4bに嵌め入れる。続いて、接地電極4とチップ材32'を通電電極150、150により挟持し、図示しない溶接電源により通電することで、層状の拡散層(溶接部)32aを形成する。

【0056】接地電極4の側面に発火部32を形成する場合、チップ32'をレーザー溶接にて接合してもよいのであるが、横方向に伸びる電極4にチップ32'を位置決めした状態で、レーザービーム発生部と電極4とを、チップ32'の周方向に相対回転させる必要があるため、幾分面倒である。しかしながら、Pt系金属を発火部の材質として採用すれば、Ir等と比較すれば低融点であるため、抵抗溶接等の簡易な溶接方法を採用しても十分な接合強度を達成できる。

【0057】また、中心電極3側を負とする極性で使用する一般的なスパークプラグでは、中心電極3の先端部に形成された発火部は31温度上昇しやすく、火花放電に由来する正イオンのアタックも非常に受けやすいため消耗しやすいが、接地電極4側の発火部32は、これに比べれば温度上昇が小さく正イオンのアタックも受けにくいので、中心電極3側の発火部31ほどには消耗は進行しにくい。従って、接地電極4側の発火部32は、Pt系金属でも耐消耗性レベルは十分であり、抵抗溶接を採用しても剥離等の問題はほとんど生じない。さらに、Pt系金属は加工性も良好で、発火部形成のための金属部材の製造も容易である。

【0058】さて、このようにして形成した発火部32は、亜鉛メッキ141層の剥離により形成される下地金属材料側の露出面140aが電解剥離により活性化するので、抵抗溶接の際にチップ32'と下地金属材料層140との間の相互拡散が進行しやすい。その結果、発火部32と接地電極4との接合界面に対応して形成され

る拡散層32aの平均的な厚さを大きくすること、具体的にはこれを10 $\mu$ m以上確保できるようになり、発火部32の接合強度を大幅に高めることができる。

【0059】なお、拡散層32aの厚さは以下のように定義する。まず、図7(b)に示すように、発火部32と下地金属材料層140との接合部に対し、その発火面32aと直交する断面を取り、該断面上にて発火面32bと直交する向きに分析ラインを設定する。そして、その分析ラインに沿って電子線微小分析(Electron Probe Micro Analysis: EPMA)により、発火部32の主成分たるPtと、下地金属材料層140の主成分、ここではNiとの、特性X線強度分布の線分析プロファイル測定する。なお、得られた線分析プロファイルは、ノイズ除去のために波長1 $\mu$ m未満の微小な強度変動成分をフィルタリングにより除去しておくことが望ましい。

【0060】次に、図8に示すように、発火部32中の平均的なPt特性X線の強度をIPt1、同じくNi特性X線の強度をINi2とする一方、下地金属材料層140の平均的なNi特性X線の強度をINi1、同じくPt特性X線の強度をIPt2とする。次に、上記分析ラインに沿って得られたPt及びNiの各線分析プロファイルを、縦軸を特性X線強度I、横軸を分析ラインに沿って測定した距離xにて表される座標平面上にて表す。Ni線分析プロファイルPFNiと、 $I = INi1 - 0.01$  ( $INi1 - INi2$ )を表す直線との交点のx座標をx1、同じくPt線分析プロファイルPFPtと、 $I = IPt2 + 0.01$  ( $IPt1 - IPt2$ )を表す直線との交点のx座標をx2として、 $(x1 + x2) / 2 = xm1$ として定める。また、同様にしてPt線分析プロファイルPFPtと、 $I = IPt1 - 0.01$  ( $IPt1 - IPt2$ )を表す直線との交点のx座標をx3、Ni線分析プロファイルPFNiと、 $I = INi2 + 0.01$  ( $INi1 - INi2$ )を表す直線との交点のx座標をx4として、 $(x3 + x4) / 2 = xm2$ として定める。そして、拡散層の厚さtは、 $t = |xm1 - xm2|$ にて定義する。なお、分析ラインの設定位置によりtの測定値が変動する場合は、分析ラインの位置を変えながら複数点の測定を行い、それらの平均的な値として求めることが望ましい。

【0061】発火部31及び32の形成が終了すれば、主体金具1に対し絶縁体2及び中心電極3等を組み付け、さらに発火部31と発火部32とが図2に示す位置関係で互に対向するように、接地電極4に曲げ加工を施せば、図1に示すスパークプラグ100が完成する。

【0062】なお、電解剥離処理は、図3に示す亜鉛メッキ処理後に行ってもよい。この場合、電解剥離処理による亜鉛メッキ層141の剥離後に、クロメート処理が実施されることとなる。この場合、図4において、組立体Wは亜鉛メッキ層141が剥離された接地電極4の先端側表面を含めて、その全面がクロメート処理液に浸漬される。クロメート層142が形成されるのは、亜鉛と

の置換反応が進行可能な亜鉛メッキ層141の表面のみであり、下地金属材料の露出表面140aにはクロメート層の形成はほとんど進行しない。その結果、図9に示すように、亜鉛メッキ層141においては、その端面でもクロメート層の形成が進行し、最終的に亜鉛メッキ層141は端面も含めてクロメート層142により覆われ、露出部がほとんど生じなくなる。これにより、スパークプラグ使用時の亜鉛メッキ層141の腐食進行が一層効果的に抑制される。

#### 10 【0063】

【実験例】以下、本発明の効果を確認するために以下の実験を行った。まず、接地電極4の素材としてINCONEL 600の線材(1.5mm $\times$ 2.8mmの角状断面)を用意し、長さ14mmに切断した。一方、JISG3539に規定された冷間圧造用炭素鋼線SWCH8Aを素材として用い、図1に示す形状の主体金具1を冷間鍛造により製造した。なお、主体金具1のねじ部7の呼び径は14mmであり、軸方向長さは約19mmとした。次いで、これに上記のINCONEL 600の線材を抵抗溶接により

40 接合して、図3に示す組立体Wを作成した。そして、実施例品として、その組立体Wに対し、図3のバレルメッキ装置により、公知のアルカリシアン化物浴を用いた電解亜鉛メッキ処理を施し、膜厚約6 $\mu$ mの亜鉛メッキ層を形成した。

【0064】次いで、組立体Wは洗浄後、図4に示す装置を用いてクロメート処理を行った。ただし、クロメート処理浴は、脱イオン水に対し1リットル当り、塩化クロム(III)( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ )を50g、硝酸コバルト(II)( $Co(NO_3)_2$ )を3g、硝酸ナトリウム( $NaNO_3$ )を100g、マロン酸31.2gの割合で溶解しすることにより建浴し、ヒータにより液温60 $^{\circ}C$ に保持するとともに、浴のpHを苛性ソーダ水溶液の添加により2.0に調整した。またクロメート処理液の浸漬時間は60秒とし、水洗・乾燥後、80 $^{\circ}C$ の温風により乾燥した。形成されたクロメート層の膜厚をSEMにより測定したところ、約0.30 $\mu$ mであった。

【0065】次に、脱イオン水に対し、1リットル当り硫酸アンモニウム( $(NH_4)_2SO_4$ )を200g、硝酸アンモニウム( $NH_4NO_3$ )を10g、クエン酸20gの割合で配合することにより建浴し、アンモニア水にてpHを7.0に調整した電解液を用意した。そして、これを用いて図5に示す方法により、接地電極4から亜鉛クロメート層を剥離した。ただし、主体金具1のねじ部7の開口端面から液面SHまでの高さは1.5mmとした。また、電解剥離条件は、電圧8Vの定電圧条件にて約120秒行った。なお、亜鉛クロメート層の電解剥離進行時における組立体1個当りの電流密度は0.4 $\sim$ 0.7Aに維持されていた。他方、比較のため、亜鉛メッキ層141形成後に、酸剥離液として塩酸と硝酸と水とを1:0.5:2の割合で配合したものを用い、

これに接地電極4の先端部を120秒浸漬することにより、亜鉛メッキ層141を無電解剥離した後、組立体Wの全体を上記同様のクロメート処理浴を用いてクロメート処理した試験品も作成した。

【0066】図10は、処理後の接地電極4の下地露出面に対するSEM写真(倍率800倍)であり、(a)は実施例品、(b)は比較例品である。実施例品では、結晶粒界に沿って、結晶粒表面の平均的な粗さレベルよりも大きな深さを有する溝状のエッチングパターンが形成されていることがわかる。他方、比較例品では結晶粒

【0067】次いで、接地電極4の先端部(露出面)にPtチップ(直径1.5mm、厚さ0.2mm)を、図7(a)に示す抵抗溶接により接合し、発火部32を形成した。ただし、溶接条件は、通電電極150、150間の加圧荷重を40kgf、二次電流を1kAとした。こうして発火部32を形成した組立体の評価を以下のようにして行った。まず、接地電極4の縦断面をSEM観察することにより、剥離部分の下地電極材料層のエッチング厚さを測定したところ、実施例品ではほとんど0であったのに対し、比較例品では10μm程度エッチングが進行していた。

【0068】また、耐食性については、JISH8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を48時間まで行った。そして、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が、亜鉛クロメート層の全面積のおよそ何%現われたかにより評価したところ、実施例品は白錆がほとんど現われていなかったのに対し、比較例品では10%程度の面積率にて白錆の発生が認められた。

【0069】次に、溶接性については、バーナーにより接地電極4を最高到達温度が900℃となる用に2分加

熱した後、室温にて1分放冷するサイクルを1000回繰返し、接合部の状態を光学顕微鏡にて目視観察することにより評価した。その結果、比較例品では接合部にクラックが見られ、チップ剥離の兆候が認められたが、実施例品では特に異常はなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例たるスパークプラグを示す縦半断面図。

【図2】図1の要部を示す縦断面図。

【図3】バレルメッキによる電解亜鉛メッキの工程説明図。

【図4】バレル法によるクロメート処理の工程説明図。

【図5】電解剥離工程の説明図。

【図6】電解剥離による亜鉛クロメート層の剥離過程を推測して示す図。

【図7】抵抗溶接により接地電極に発火部を形成する方法を示す工程説明図。

【図8】拡散層の厚さの定義を示す図。

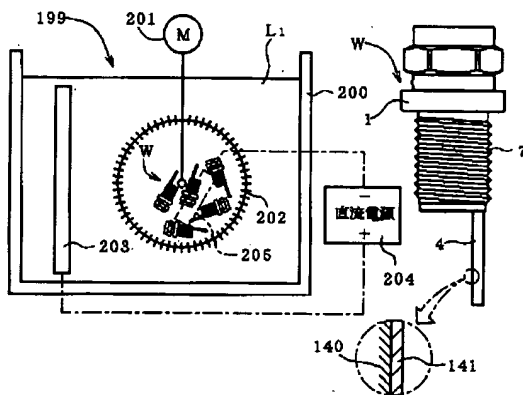
【図9】図1のスパークプラグの変形例を示す縦半断面図。

【図10】実験例における、実施例品及び比較例品の下地露出面の状態を示すSEM写真。

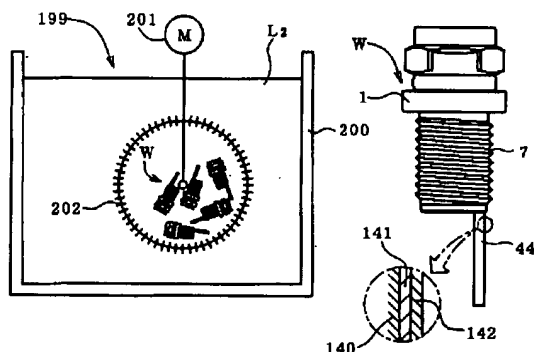
【符号の説明】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 3 中心電極
- 4 接地電極
- 30 ガスケット
- 41, 45 亜鉛メッキ層
- 42, 46 クロメート層
- 100 スパークプラグ

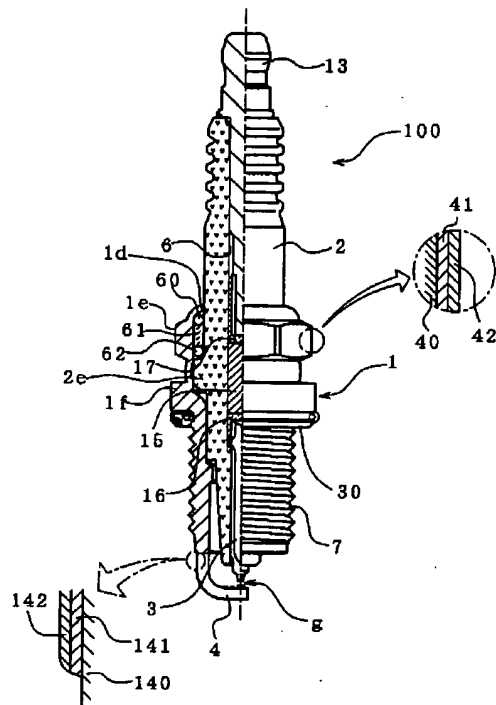
【図3】



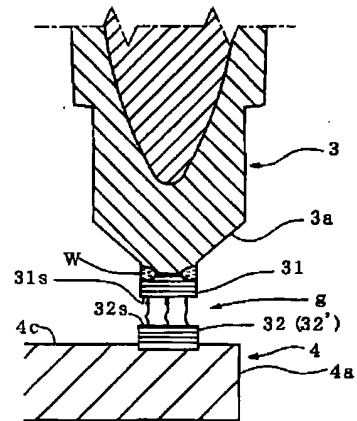
【図4】



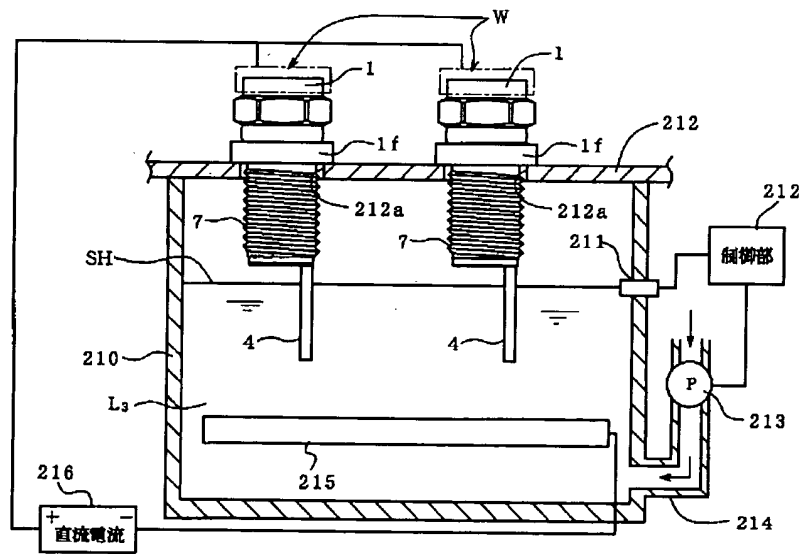
【図1】



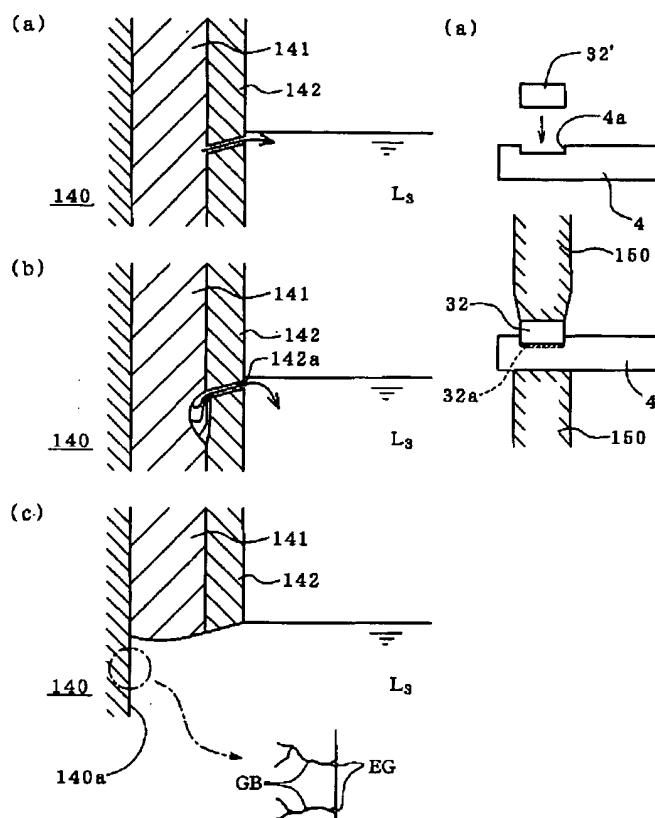
【図2】



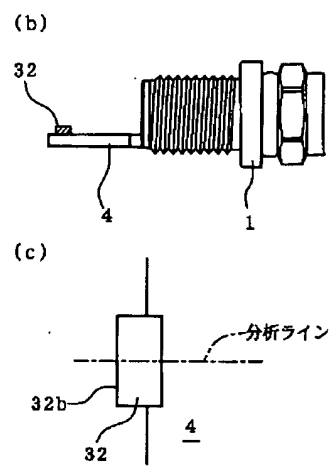
【図5】



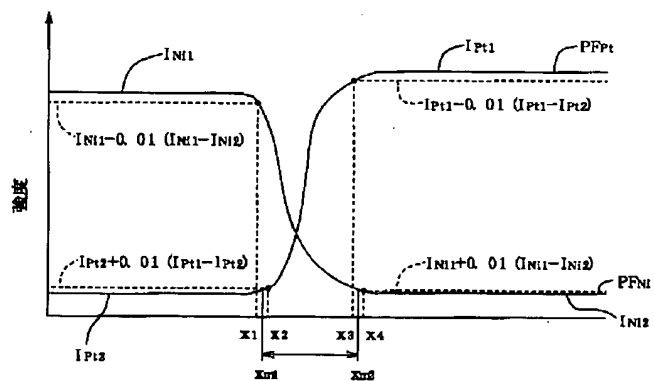
【図6】



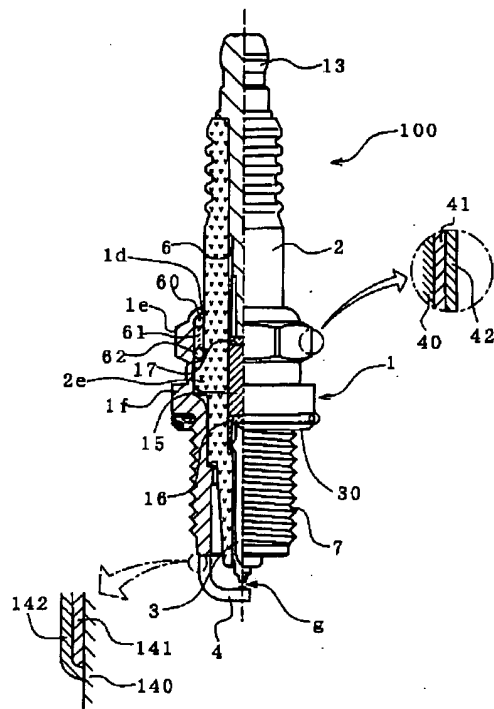
【図7】



【図8】

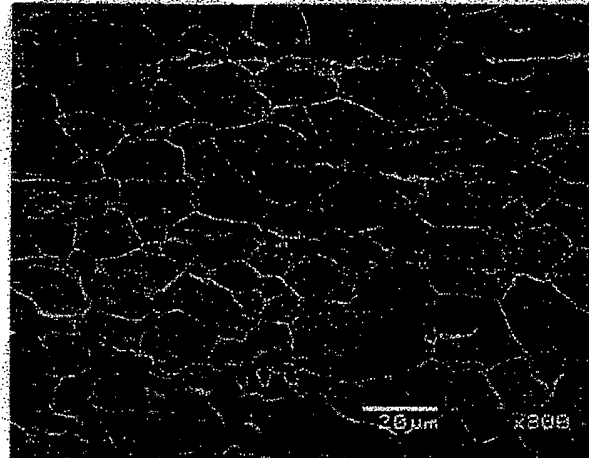


【図9】



【図10】

(a)



(b)

